

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12. 5. 2004

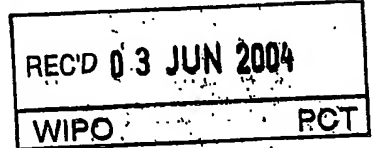
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 4 2 8 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 2 4 2 8 6]

出 願 人 帝 人 株 式 会 社
Applicant(s):

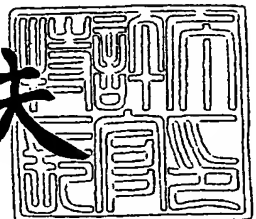


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P37101
【提出日】 平成15年 9月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 D06B 3/16
C02F 1/32

【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 三好 孝則

【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 小村 伸弥

【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 野々川 竜司

【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 峯松 宏昌

【特許出願人】
【識別番号】 000003001
【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099678
【弁理士】
【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 206048
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0203001

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

触媒を担持した繊維を含み、下記要件 (a) ~ (d) を同時に満足する触媒担持繊維構造体。

要件 (a) : 触媒が粒子状であって、繊維構造体中に内包され、かつ内包された触媒粒子は該触媒粒子と繊維との非接触部分を含むこと。

要件 (b) : 繊維の平均径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であること。

要件 (c) : $20\ \mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維が実質的に存在しないこと。

要件 (d) : 触媒の粒子径が $1\sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲にあること。

【請求項 2】

要件 (a) における内包が、触媒粒子が、その表面に一本又は複数の繊維が少なくとも接触していることによって行われる、請求項 1 記載の構造体。

【請求項 3】

触媒の一次粒子径が $1\sim 100\ \mu\text{m}$ である、請求項 1 記載の触媒担持繊維構造体。

【請求項 4】

触媒が無機化合物よりなる、請求項 1 記載の触媒担持繊維構造体。

【請求項 5】

触媒が光触媒である、請求項 1 記載の触媒担持繊維構造体。

【請求項 6】

光触媒が、その表面の少なくとも一部を他の無機化合物で被覆されたものである、請求項 5 記載の触媒担持繊維構造体。

【請求項 7】

繊維が有機高分子よりなる、請求項 1 記載の触媒担持繊維構造体。

【請求項 8】

有機高分子が付加重合体よりなる、請求項 7 記載の触媒担持繊維構造体。

【請求項 9】

繊維がポリ塩化ビニルを含有する、請求項 1 記載の触媒担持繊維構造体。

【請求項 10】

繊維がポリアクリロニトリルを含有する、請求項 1 記載の触媒担持繊維構造体。

【請求項 11】

繊維形成性化合物を溶媒に溶解して得た溶液に、更に触媒粒子を分散させた分散溶液を製造する段階と、前記分散溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階と、前記紡糸によって捕集基板に累積される触媒担持繊維構造体を得る段階を含む、触媒担持繊維構造体の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒担持繊維構造体およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は触媒を担持した繊維構造体、およびその製造方法に関する。更に詳しくは、良好な柔軟性を有するとともに多くの触媒を担持した極細繊維よりなる繊維構造体、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の地球環境の悪化に伴い、環境問題は社会問題として取上げられ、その関心はますます高まるばかりである。環境問題の深刻化とともに、有害な汚染化学物質の高度な除去技術の開発が求められている。中でも、ベンゼン、トリクロロエチレン等のVOC（揮発性有機化合物）やフタル酸エステル等の内分泌攪乱物質は人体に及ぼす深刻な影響が危惧されており、特にこれらの物質を含む排水については、大規模処理施設はもとより個々の発生源にて、実質的に完全除去することが求められ始めている。

【0003】

排水中の有害物質を分解する触媒として微生物を用いる検討が行われている。例えば、合成繊維の編織物に微生物を担持して有害物質を分解する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、この方法は微生物の担持量に限界があるため、処理効率が悪いという問題があった。

【0004】

現在、排水中の有害物質を除去・分解するための吸着剤や触媒等の研究開発がなされている。

【0005】

なかでも有害物質を分解できる触媒として、光触媒作用を有する酸化チタンが着目されている。すなわち酸化チタンからなる光触媒体材料にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると光励起により、伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生じるが、この光励起して生成する電子と正孔の高い還元力および酸化力を利用して有害物質を分解することが提案されている。

【0006】

例えば、特定の比表面積を有する多孔質ウイスキーに光触媒酸化チタンを担持した光触媒性ウイスキーが提案されている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、この方法で得られるウイスキーを実際の排水処理に用いるためには、さらにこのウイスキーを塗料やゴム等に含有させねばならず、操作が煩雑であり、かつ最終的に用いる形態中の触媒担持量は小さいという問題点があった。

【0007】

また、特定の比表面積以下のチタニア繊維表面に酸化チタンを担持した光触媒用チタニア繊維が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。しかしながら、この方法のチタニア繊維も、触媒担持量が小さいという問題点があった。また、チタニア繊維は柔軟性が乏しいため、用いる形態が制限されるといった問題もあった。

【0008】

また柔軟性のある素材を用いた例として特開平9-267043号公報（特許文献4）に記載のように織布あるいは不織布に光触媒を担持させることが、より具体的にはケブラー繊維（芳香族ポリアミド繊維）クロス、フッ素樹脂クロス等に光触媒を担持させる可能性が示唆されている。

【0009】

【特許文献1】 特開2000-288569号公報

【特許文献2】 特開2000-271488号公報

【特許文献3】 特開2000-218170号公報

【特許文献4】 特開平9-267043号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0010】**

本発明の課題は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、十分な柔軟性と触媒担持性とを兼備する繊維構造体を提供することにある。更に本発明の他の課題は、極めて簡便な方法で高い有害物質分解能を有する繊維構造体を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0011】**

本発明者らは、上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明の目的は、

触媒を担持した繊維を含み、下記要件(a)～(d)を同時に満足する触媒担持繊維構造体により達成される。

要件(a)：触媒が粒子状であって、繊維構造体中に内包され、かつ内包された触媒粒子は該触媒粒子と繊維との非接触部分を含むこと。

要件(b)：繊維の平均径が $1\mu\text{m}$ 以下であること。

要件(c)： $20\mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維が実質的に存在しないこと。

要件(d)：触媒の粒子径が $1\sim 100\mu\text{m}$ の範囲にあること。

【0013】

更に、本発明の他の目的は、

繊維形成性化合物を溶媒に溶解して得た溶液に、更に触媒粒子を分散させた分散溶液を製造する段階と、前記分散溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階と、前記紡糸によって捕集基板に累積される触媒担持繊維構造体を得る段階を含む、触媒担持繊維構造体の製造方法によって達成することができる。

【発明の効果】**【0014】**

本発明の触媒担持繊維構造体は、単位質量あたりに含まれる触媒の担持量が大きいので、耐高温高压容器などの設備を有する大規模な処理施設を必要とすることなく、容易に排水中の有害物質を分解させることができる。また、得られる触媒担持繊維構造体はそのまま使用することもできるし、また取り扱い性やその他の要求事項に合わせて他の部材と組み合わせて用いることもできる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0015】**

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の触媒担持繊維構造体は、触媒を担持した繊維を含み、下記要件(a)～(d)を同時に満足することが必要である。

要件(a)：触媒が粒子状であって、繊維構造体中に内包され、かつ内包された触媒粒子は該触媒粒子と繊維との非接触部分を含むこと。

要件(b)：繊維の平均径が $1\mu\text{m}$ 以下であること。

要件(c)： $20\mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維が実質的に存在しないこと。

要件(d)：触媒の粒子径が $1\sim 100\mu\text{m}$ の範囲にあること。

【0016】

ここで、本発明において「繊維構造体」とは、繊維が、織り、編み、積層などの操作を受けることによって、形成された三次元の構造体をいい、好ましい例として不織布を挙げることができる。

【0017】

本発明に用いられる触媒としては、対象とする反応を促進するものであれば特に限定されない。対象とする反応が有害物質を分解するものであれば、該反応を促進するものであれば特に限定されない。これら触媒としては、例えば酸化チタン等の光触媒、アロフェン

、フライアッシュ等の無機化合物、白色腐朽菌、トリクロロエチレン分解菌などの微生物触媒、各種酵素などを挙げることが出来る。これらのうち、取扱性や活性から、無機化合物よりなるものが好ましく、光触媒がより好ましく、特に酸化チタンが好ましい。

【0018】

触媒として光触媒を用いるとき、その光触媒の表面の一部が他の無機化合物で被覆されていると、触媒担持繊維構造体としたとき高い触媒活性を示し、より好ましい。光触媒の表面を被覆する他の無機化合物としては、例えばシリカやアパタイトなどのセラミックスが挙げられる。

【0019】

本発明の触媒は粒子状であって、繊維構造体中に内包され、かつ内包された触媒粒子は該触媒粒子と繊維との非接触部分を含むことが必要である。

【0020】

即ち、触媒粒子と繊維との非接触部分があることによって、触媒としての有効表面積を確保することができる。

【0021】

ここで、本発明において、内包とは、繊維構造体から触媒が滑落しないように保持されている状態をいうが、特に、触媒粒子が、その表面に一本又は複数の繊維が少なくとも接触していることによって行われ、触媒粒子が繊維構造体中に埋もれているような状態であることが好ましく、このような状態で触媒を担持させることによって、実際の使用に供したときに触媒の脱落が無いという効果が奏される。

【0022】

本発明の触媒は、その粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲になければならない。粒子径が $1 \mu\text{m}$ より小さいと、反応に寄与できる触媒の比表面積は大きくなるが、絶対的な表面積が小さくなりすぎるので好ましくない。また、 $100 \mu\text{m}$ を超えると、反応に寄与できる触媒の絶対的な面積は大きくなるが、触媒の比表面積が小さくなりすぎる。

【0023】

なお、ここでいう粒子径とは、繊維構造体中に担持された粒子の径のうち最も大きな部分の値の平均値のことであり、一次粒子径の値でも良いし、触媒粒子が繊維構造体中で凝集して形成した凝集体（いわゆる二次凝集粒子）の粒子径の値でも良いが、一次粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある方が、より高い活性を示し、好ましい。より好ましい粒子径は $1.5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ である。

【0024】

本発明の繊維構造体を形成する繊維の平均繊維径は $1 \mu\text{m}$ 以下でなければならない。平均繊維径が $1 \mu\text{m}$ より大きいと、繊維の比表面積が大きくなり、担持できる触媒量が小さくなる。また、繊維の平均径は $0.01 \mu\text{m}$ 以上あれば、得られる繊維構造体の強度は十分なものとなる。該繊維構造体を構成する繊維の平均径は好ましくは、 $0.01 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲にあることである。

【0025】

本発明の繊維構造体は、 $20 \mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維を実質的に含まない。ここでいう、「実質的に含まない」とは、走査型電子顕微鏡によって任意の場所を観察しても $20 \mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維が観察されないことを意味し、 $20 \mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維が含まれると、得られる繊維構造体の力学強度が不十分となる。好ましくは、 $40 \mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維を含まないことが好ましく、 1mm 以下の繊維長を有する繊維を含まないことがより好ましい。

【0026】

本発明の繊維構造体を形成する繊維は、合成高分子や天然高分子などの有機高分子や、ガラスファイバー、チタニア繊維などの無機化合物からなるものが挙げられるが、力学物性や取扱性から有機高分子が好ましい。

【0027】

上記有機高分子としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビ

ニリデン-アクリレート共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリ臭化ビニル、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリクロロプレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル-メタクリレート共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン12、ナイロン-4、6などのナイロン系、アラミド、ポリベンズイミダゾール、ポリビニルアルコール、酢酸セルロース、酢酸セルロースブチレート、ポリエチレンサルファイド、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリカプロラクトン、ポリグルタミン酸、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスチレン、ポリウレタン、セルロース、キチン、キトサン、コラーゲンなどが挙げられる。これらのうち、取扱性や物性などから、合成高分子が好ましく、付加重合体がより好ましい。これらのうち、ポリ塩化ビニルやポリアクリロニトリルが特に好ましい。

【0028】

また、繊維を形成した後、これらを熱処理や化学処理を施した繊維を用いても良い。

さらに、前記高分子に必要な応じてエマルジョン、あるいは有機、無機物の粉末を混合して用いることも出来る。

【0029】

本発明の繊維構造体を製造する方法としては、先述の繊維径と繊維長とを満足し、先述の触媒粒子を含有する繊維が得られる手法であれば特に限定されないが、静電紡糸法が好ましい。以下、本発明の触媒担持繊維構造体を製造するための好ましい一態様として、静電紡糸法により製造する方法について詳細に説明する。

【0030】

本発明で用いる静電紡糸法では、繊維形成性化合物を溶媒に溶解して得た溶液に、更に触媒粒子を分散させた分散溶液を製造し、得られた分散溶液を電極間で形成された静電場中に吐出し、溶液を電極に向けて曳糸し、形成される繊維状物質を捕集基板に累積することによって繊維構造体を得ることができる。ここで繊維状物質とは既に繊維形成性化合物を溶解させた溶媒が留去されて繊維構造体となっている状態のみならず、該溶媒が繊維状物質に含まれている状態も示している。

【0031】

まず静電紡糸法で用いる装置について説明する。

本発明で用いられる電極は、金属、無機物、または有機物のいかなるものでも導電性を示しさえすれば良い。また、絶縁物上に導電性を示す金属、無機物、または有機物の薄膜を持つものであっても良い。本発明における静電場は一对又は複数の電極間で形成されており、いずれの電極に高電圧を印加しても良い。これは例えば電圧値が異なる高電圧の電極が2つ（例えば15kVと10kV）と、アースにつながった電極の合計3つの電極を用いる場合も含み、または3本を越える数の電極を使う場合も含むものとする。

【0032】

次に静電紡糸法による本発明の製造手法について詳細に説明する。まず繊維形成性化合物を溶媒に溶解した溶液に触媒粒子を分散させた分散溶液を製造する段階がある。本発明の製造方法における分散溶液中の繊維形成性化合物の濃度は1～30重量%であることが好ましい。繊維形成性化合物の濃度が1重量%より小さいと、濃度が低すぎるため繊維構造体を形成することが困難となり好ましくない。また、30重量%より大きいと得られる繊維構造体の繊維径が大きくなり好ましくない。より好ましい繊維形成性化合物の濃度は2～20重量%である。

【0033】

本発明の製造方法における分散溶液中の触媒粒子の分散濃度は0.1～30重量%であることが好ましい。触媒粒子の分散濃度が0.1%より小さいと得られる繊維構造体の触媒活性が低くなりすぎて好ましくない。また、30重量%より大きいと得られる繊維構造体の強度が小さくなり好ましくない。より好ましい触媒粒子の分散濃度は0.5～25重量%である。

【0034】

本発明の製造方法においては、始めに繊維形成性化合物を溶媒に溶解して溶液を作成した後、触媒粒子を分散させても良く、溶媒に繊維形成性化合物と触媒粒子を同時に加えても良く、触媒粒子をあらかじめ加えた溶媒に繊維形成性化合物を溶解させても良い。触媒粒子を分散させる方法は特に限定されず、攪拌や超音波処理などが挙げられる。

【0035】

本発明の静電紡糸法による繊維構造体の製造方法においては、溶媒は単独で用いても良く、複数の溶媒を組み合わせても良い。該溶媒としては、繊維形成性化合物を溶解し、かつ静電紡糸法にて紡糸する段階で蒸発し、繊維を形成するものであれば特に限定されないが、例えば、アセトン、クロロホルム、エタノール、イソプロパノール、メタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、水、ベンゼン、ベンジルアルコール、1, 4-ジオキサン、プロパノール、塩化メチレン、四塩化炭素、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、フェノール、ピリジン、トリクロロエタン、酢酸、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、N-メチルモルホリン-N-オキシド、1, 3-ジオキサラン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0036】

以下、図1を用いて更に具体的に説明する。

注射器の筒状の溶液保持槽（図1中3）の先端部に適宜の手段、例えば高電圧発生器（図1中6）にて電圧をかけた注射針状の溶液噴出ノズル（図1中1）を設置して、溶液（図1中2）を溶液噴出ノズル先端部まで導く。接地した繊維状物質捕集電極（図1中5）から適切な距離で該溶液噴出ノズル（図1中1）の先端を配置し、溶液（図1中2）が該溶液噴出ノズル（図1中1）の先端部から噴出させ、このノズル先端部分と繊維状物質捕集電極（図1中5）との間で繊維状物質を形成させることができる。静電紡糸法においては、電極間に静電場を形成できれば電解の向きには依存しないため、注射針状の溶液噴出ノズルを接地し、繊維状物質捕集電極に電圧をかけても良い。

【0037】

また他の態様として、図2を以って説明すると、該溶液の微細滴（図示せず。）を静電場中に導入することもでき、その際の唯一の要件は溶液（図2中2）を静電場中に置いて、繊維化が起こりうるような距離に繊維状物質捕集電極（図2中5）から離して保持することである。例えば、溶液噴出ノズル（図2中1）を有する溶液保持槽（図2中3）中の溶液（図2中2）に直接、繊維状物質捕集電極に対抗する電極（図2中4）を挿入することもできる。

【0038】

該溶液をノズルから静電場中に供給する場合、数個のノズルを並列的に用いて繊維状物質の生産速度を上げることできる。また、電極間の距離は、帯電量、ノズル寸法、溶液のノズルからの噴出量、溶液濃度等に依存するが、電極間の電位差が10 kV程度のときには5～20 cmの距離が適当であった。また、印加される静電気電位差は、一般に3～100 kV、好ましくは5～50 kV、一層好ましくは5～30 kVである。所望の電位は従来公知の任意の適切な方法で作れば良い。

【0039】

上記二つの態様は、電極が捕集基板を兼ねる場合であるが、電極間に捕集基板となりうる物を設置することで、電極と別に捕集基板を設け、そこに繊維積層体を捕集することも出来る。この場合、例えばベルト状物質を電極間に設置して、これを捕集基板とすることで、連続的な生産も可能となる。

【0040】

次に捕集基板に累積される繊維構造体を得る段階について説明する。本発明においては、該溶液を捕集基板に向けて曳糸する間に、条件に応じて溶媒が蒸発して繊維状物質が形成される。通常室温であれば捕集基板上に捕集されるまでの間に溶媒は完全に蒸発するが、もし溶媒蒸発が不十分な場合は減圧条件下で曳糸しても良い。この捕集基板上に捕集された時点では少なくとも前記繊維平均径と繊維長とを満足する繊維構造体が形成されて

いる。また、曳糸する温度は溶媒の蒸発挙動や紡糸液の粘度に依存するが、通常は、0～50℃の範囲である。

【0041】

本発明によって得られる繊維構造体は、単独で用いても良いが、取り扱い性やその他の要求事項に合わせて、他の部材と組み合わせて使用しても良い。例えば、捕集基板として支持基材となりうる不織布や織布、フィルム等を用い、その上に繊維構造体を形成することで、支持基材と該繊維構造体を組み合わせた部材を作成することも出来る。

【0042】

また、得られた繊維構造体に対して熱処理や化学処理を施してもよく、さらに、紡糸以前の任意の段階で、前記繊維形成有機高分子に、エマルジョン、有機物もしくは無機物の粉末を混合してもよい。

【実施例】

【0043】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に何等限定を受けるものではない。また以下の各実施例、比較例における評価項目は以下のとおり手法にて実施した。

【0044】

〔平均繊維径〕

得られた繊維構造体の表面の走査型電子顕微鏡写真（株式会社日立製作所製「S-2400」倍率8000倍）を撮影して得た写真から無作為に20箇所を選んで繊維の径を測定し、すべての繊維径（ $n=20$ ）の平均値を求めて、繊維の平均径とした。

【0045】

〔繊維長〕

得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製S-2400）により撮影（倍率2000倍）して得た写真を観察し、繊維長20 μ m以下の繊維が存在するかどうか確認した。

【0046】

〔触媒粒子径〕

得られた繊維構造体の表面の走査型電子顕微鏡写真（株式会社日立製作所製「S-2400」倍率8000倍）を撮影して得た写真から無作為に5箇所を選んで触媒粒子部分の直径を測定し、すべての直径（ $n=5$ ）の平均値を求めて、触媒粒子径とした。

なお、直径は、写真で確認できる範囲で触媒粒子の最も長い部分とした。

【0047】

〔触媒活性評価〕

光触媒を担持した繊維構造体を縦2cm、横2cmとなるように切り出し、これを10ppmのメチレンブルー水溶液5mlに浸漬した。岩崎電気株式会社製アイスーパーUVテスター「SUUV-F11」を用いて、295～450nmの領域の光を60mW/cm²の強度で所定時間照射した。また、対照として光触媒を担持していない繊維構造体を浸漬したメチレンブルー水溶液についても照射した。得られたメチレンブルー水溶液について、株式会社島津製作所製「UV-2400PC」を用いて、665nmの吸光度を測定した。光触媒を担持した繊維構造体を浸漬したメチレンブルー水溶液と光触媒を担持していない繊維構造体を浸漬したメチレンブルー水溶液とでは、光触媒を担持した繊維構造体を浸漬したメチレンブルー水溶液の方が、吸光度が小さく、触媒活性の高さをメチレンブルーの分解により評価できることを確認した。

【0048】

〔実施例1〕

ポリアクリロニトリル（和光純薬工業株式会社製）1重量部、N，N-ジメチルホルムアミド（和光純薬工業株式会社製、特級）9重量部、および、触媒としての、多孔質シリカ被覆酸化チタン（太平化学産業株式会社製「マスクメロン型光触媒」、粒子径2 μ m）1重量部よりなる溶液を作成した。次いで、図1に示す装置を用いて、該溶液を繊維状物

質捕集電極(図中5)に30分間吐出した。噴出ノズル(図中1)の内径は0.8mm、溶液供給速度は $20\mu\text{l}/\text{分}$ 、電圧は12kV、噴出ノズル(図中1)から繊維状物質捕集電極(図中5)までの距離は15cmであった。得られた繊維構造体の目付は $5\text{g}/\text{m}^2$ であった。得られた繊維構造体表面の走査型電子顕微鏡写真図を図3に示すが、平均繊維径は $0.15\mu\text{m}$ であり、繊維長 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維は観察されず、また、触媒粒子径は $3\mu\text{m}$ であった。得られた触媒担持繊維構造体の触媒活性評価結果を表1に示す。

【0049】

[実施例2]

実施例1において、触媒として多孔質シリカ被覆酸化チタン(太平化学産業株式会社製「マスクメロン型光触媒」、粒子径 $5\mu\text{m}$)を用いたこと以外は同様の操作を行なった。

得られた繊維構造体の目付は $5\text{g}/\text{m}^2$ 、平均繊維径は $0.15\mu\text{m}$ であり、繊維長 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維は観察されず、また、触媒粒子径は $5\mu\text{m}$ であった。繊維構造体の走査型電子顕微鏡写真図を図4に示す。得られた触媒担持繊維構造体の触媒活性評価結果を表1に示す。

【0050】

[実施例3]

実施例1において、触媒として多孔質シリカ被覆酸化チタン(太平化学産業株式会社製「マスクメロン型光触媒」、粒子径 $15\mu\text{m}$)を用いたこと以外は同様の操作を行なった。

得られた繊維構造体の目付は $5\text{g}/\text{m}^2$ 、平均繊維径は $0.15\mu\text{m}$ であり、繊維長 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維は観察されず、また、触媒粒子径は $13\mu\text{m}$ であった。繊維構造体の走査型電子顕微鏡写真図を図5に示す。得られた触媒担持繊維構造体の触媒活性評価結果を表1に示す。

【0051】

[実施例4]

実施例1において、触媒として多孔質シリカ被覆酸化チタンから代えて、アパタイト被覆酸化チタン(太平化学産業株式会社製「光触媒アパタイト」、粒子径 $5\mu\text{m}$)を用いたこと以外は同様の操作を行なった。得られた繊維構造体の目付は $5\text{g}/\text{m}^2$ 、平均繊維径は $0.15\mu\text{m}$ であり、繊維長 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維は観察されなかった。触媒粒子径は $9\mu\text{m}$ であった。繊維構造体の走査型電子顕微鏡写真図を図6に示す。得られた触媒担持繊維構造体の触媒活性評価結果を表1に示す。

【0052】

[実施例5]

実施例1において、触媒として多孔質シリカ被覆酸化チタンから代えて、酸化チタン(チタン工業株式会社製「PC-101A」、粒子径 40nm)を用いたこと以外は同様の操作を行なった。

得られた繊維構造体の目付は $5\text{g}/\text{m}^2$ 、平均繊維径は $0.15\mu\text{m}$ であり、繊維長 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維は観察されなかった。触媒粒子径は $4\mu\text{m}$ であった。繊維構造体の走査型電子顕微鏡写真図を図7に示す。得られた触媒担持繊維構造体の触媒活性評価結果を表1に示す。

【0053】

[実施例6]

ポリ塩化ビニル(和光純薬工業株式会社製)1重量部、N,N-ジメチルホルムアミド(和光純薬工業株式会社製、特級)4.5重量部、テトラヒドロフラン(和光純薬工業株式会社製、特級)4.5重量部、多孔質シリカ被覆酸化チタン(太平化学産業株式会社製「マスクメロン型光触媒」、粒子径 $2\mu\text{m}$)0.5重量部よりなる溶液を作成した。次いで、図1に示す装置を用いて、該溶液を繊維状物質捕集電極(図中5)に30分間吐出した。噴出ノズル(図中1)の内径は0.8mm、溶液供給速度は $20\mu\text{l}/\text{分}$ 、電圧は12kV、噴出ノズル(図中1)から繊維状物質捕集電極(図中5)までの距離は15cmであった。得られた繊維構造体の目付は $7\text{g}/\text{m}^2$ であった。得られた繊維構造体の表面

を走査型電子顕微鏡で撮影し測定したところ、平均繊維径は $0.2\mu\text{m}$ であり、繊維長 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維は観察されなかった。触媒粒子径は $11\mu\text{m}$ であった。繊維構造体の走査型電子顕微鏡写真を図8に示す。得られた触媒担持繊維構造体の触媒活性評価結果を表1に示す。

【0054】

【実施例7】

実施例6において、触媒として多孔質シリカ被覆酸化チタンから代えて、アパタイト被覆酸化チタン（太平化学産業株式会社製「光触媒アパタイト」、粒子径 $5\mu\text{m}$ ）を用いたこと以外は同様の操作を行なった。得られた繊維構造体の目付は $7\text{g}/\text{m}^2$ 、平均繊維径は $0.2\mu\text{m}$ であり、繊維長 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維は観察されなかった。触媒粒子径は $10\mu\text{m}$ であった。繊維構造体の走査型電子顕微鏡写真を図9に示す。得られた触媒担持繊維構造体の触媒活性評価結果を表1に示す。

【0055】

【実施例8】

実施例6において、触媒として多孔質シリカ被覆酸化チタンから代えて、酸化チタン（チタン工業株式会社製「PC-101A」、粒子径 40nm ）を用いたこと以外は同様の操作を行なった。得られた繊維構造体の目付は $7\text{g}/\text{m}^2$ 、平均繊維径は $0.2\mu\text{m}$ であり、繊維長 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維は観察されなかった。触媒粒子径は $9\mu\text{m}$ であった。繊維構造体の走査型電子顕微鏡写真を図10に示す。得られた触媒担持繊維構造体の触媒活性評価結果を表1に示す。

【0056】

【比較例1】

多孔質シリカ被覆酸化チタンを用いなかったこと以外は実施例1と同様の操作を行なった。得られた繊維構造体の目付は $5\text{g}/\text{m}^2$ 、平均繊維径は $0.15\mu\text{m}$ であり、繊維長 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維は観察されなかった。繊維構造体の走査型電子顕微鏡写真を図11に示す。得られた触媒担持繊維構造体の触媒活性評価結果を表1に示す。

【0057】

【比較例2】

多孔質シリカ被覆酸化チタンを用いなかったこと以外は実施例6と同様の操作を行なった。得られた繊維構造体の目付は $7\text{g}/\text{m}^2$ 、平均繊維径は $0.2\mu\text{m}$ であり、繊維長 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維は観察されなかった。繊維構造体の走査型電子顕微鏡写真を図12に示す。得られた触媒担持繊維構造体の触媒活性評価結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

	吸光度 (665nm)
実施例1	0.19
実施例2	0.20
実施例3	0.47
実施例4	0.27
実施例5	0.83
実施例6	0.13
実施例7	0.38
実施例8	0.93
比較例1	1.39
比較例2	1.40

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】本発明の触媒担持繊維構造体を製造するための装置構成の一態様を模式的に示した図である。

【図 2】本発明の触媒担持繊維構造体を製造するための装置構成の一態様を模式的に示した図である。

【図 3】実施例 1 の操作で得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（8000 倍）して得られた写真図であって、図中右下の目盛りは $5\mu\text{m}$ である。

【図 4】実施例 2 の操作で得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（8000 倍）して得られた写真図であって、図中右下の目盛りは $5\mu\text{m}$ である。

【図 5】実施例 3 の操作で得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（2000 倍）して得られた写真図であって、図中右下の目盛りは $20\mu\text{m}$ である。

【図 6】実施例 4 の操作で得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（8000 倍）して得られた写真図であって、図中右下の目盛りは $5\mu\text{m}$ である。

【図 7】実施例 5 の操作で得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（8000 倍）して得られた写真図であって、図中右下の目盛りは $5\mu\text{m}$ である。

【図 8】実施例 6 の操作で得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（2000 倍）して得られた写真図であって、図中右下の目盛りは $20\mu\text{m}$ である。

【図 9】実施例 7 の操作で得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（2000 倍）して得られた写真図であって、図中右下の目盛りは $20\mu\text{m}$ である。

【図 10】実施例 8 の操作で得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（2000 倍）して得られた写真図であって、図中右下の目盛りは $20\mu\text{m}$ である。

【図 11】比較例 1 の操作で得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（8000 倍）して得られた写真図であって、図中右下の目盛りは $5\mu\text{m}$ である。

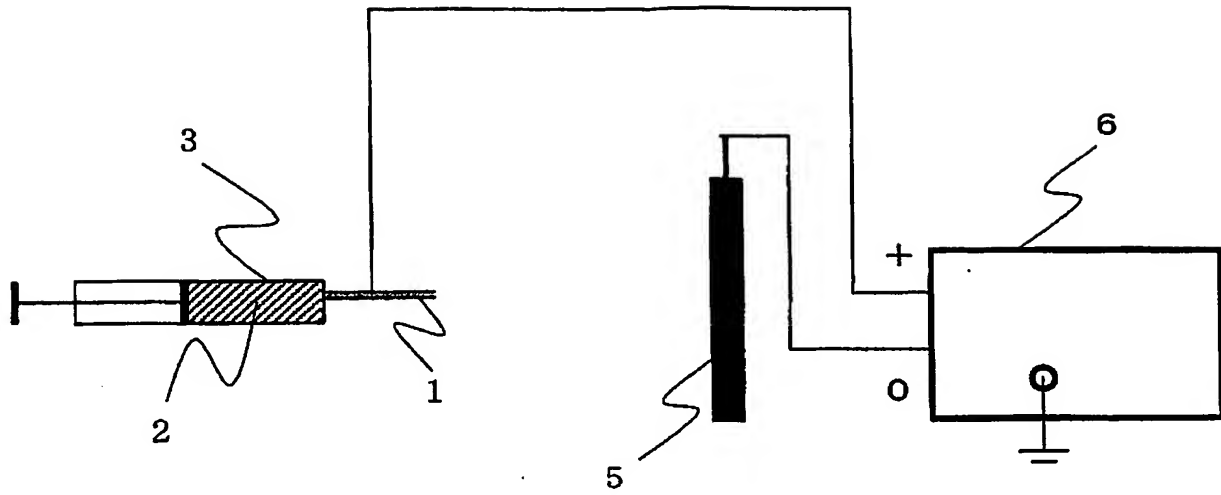
【図 12】比較例 2 の操作で得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（8000 倍）して得られた写真図であって、図中右下の目盛りは $5\mu\text{m}$ である。

【符号の説明】

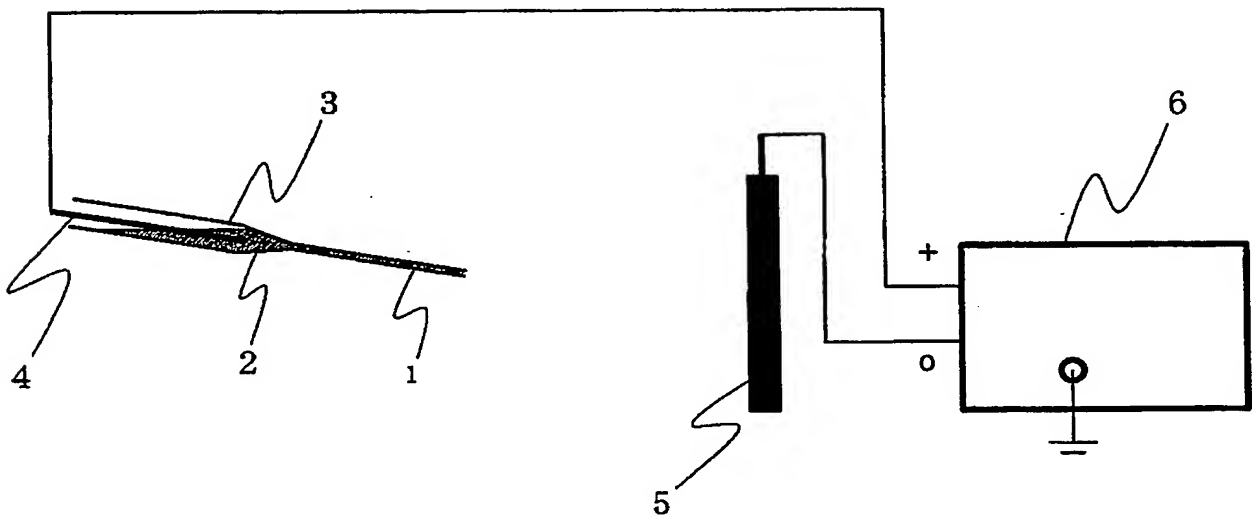
【0060】

- 1 溶液噴出ノズル
- 2 溶液
- 3 溶液保持槽
- 4 電極
- 5 繊維状物質捕集電極
- 6 高電圧発生器

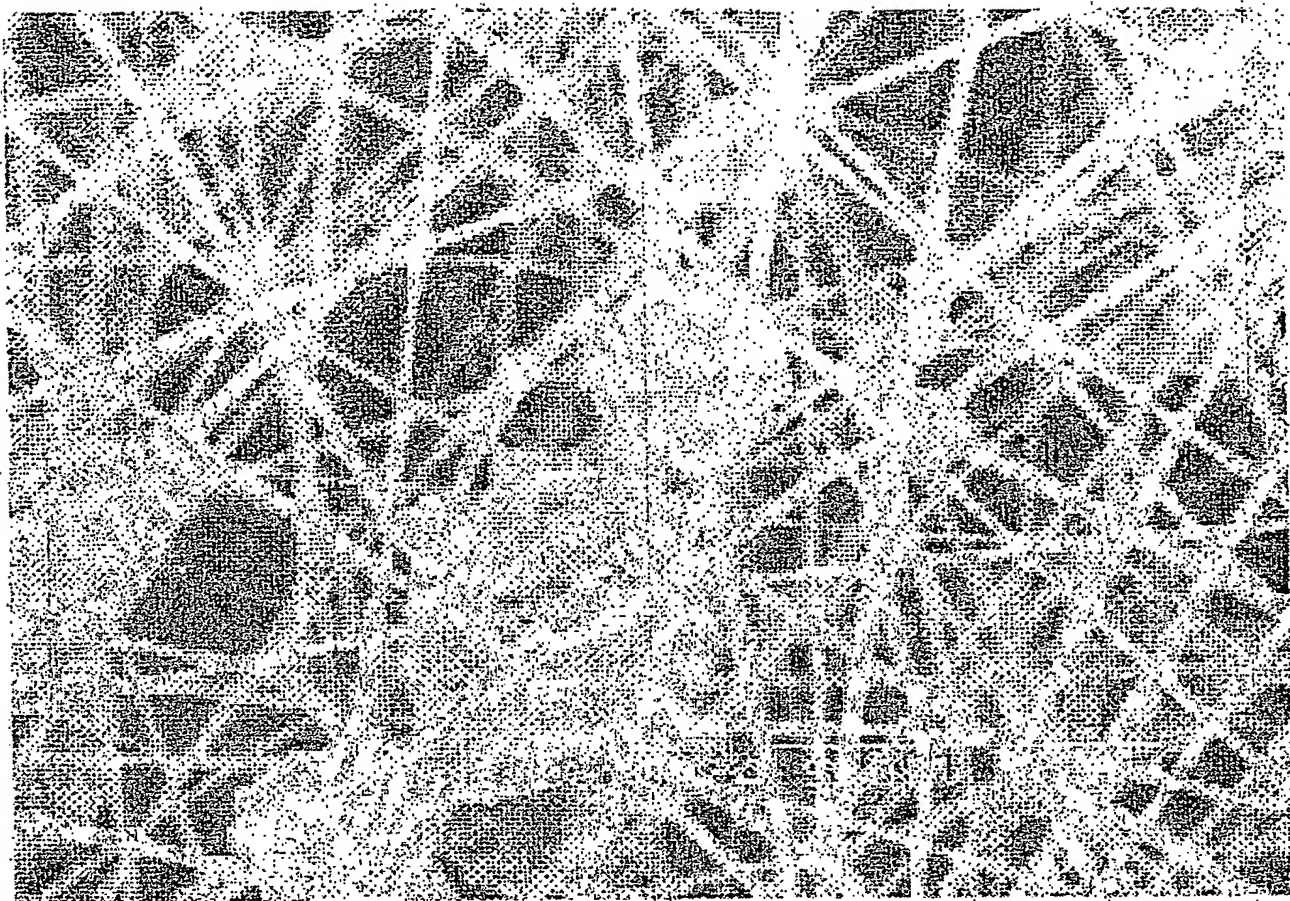
【書類名】 図面
【図 1】



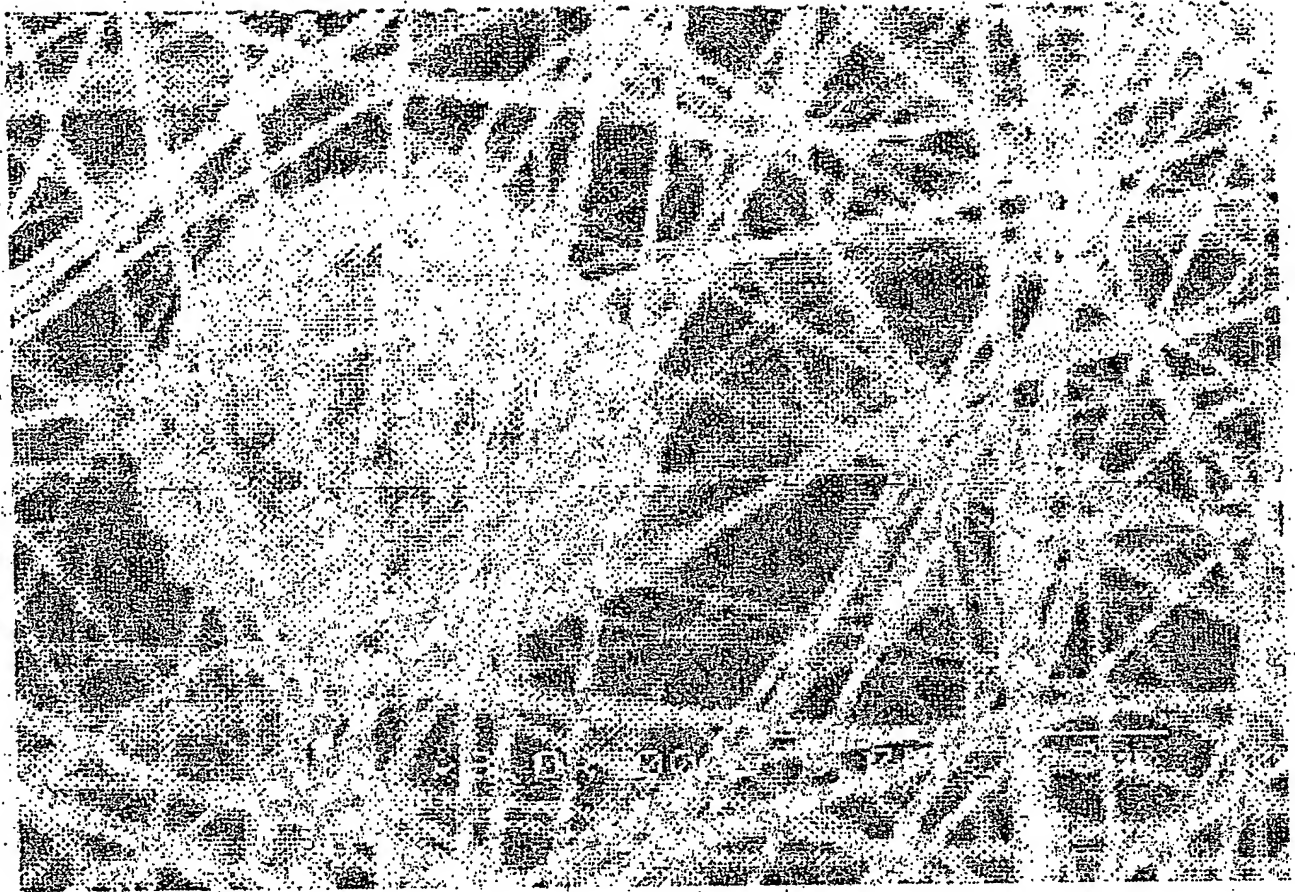
【図 2】



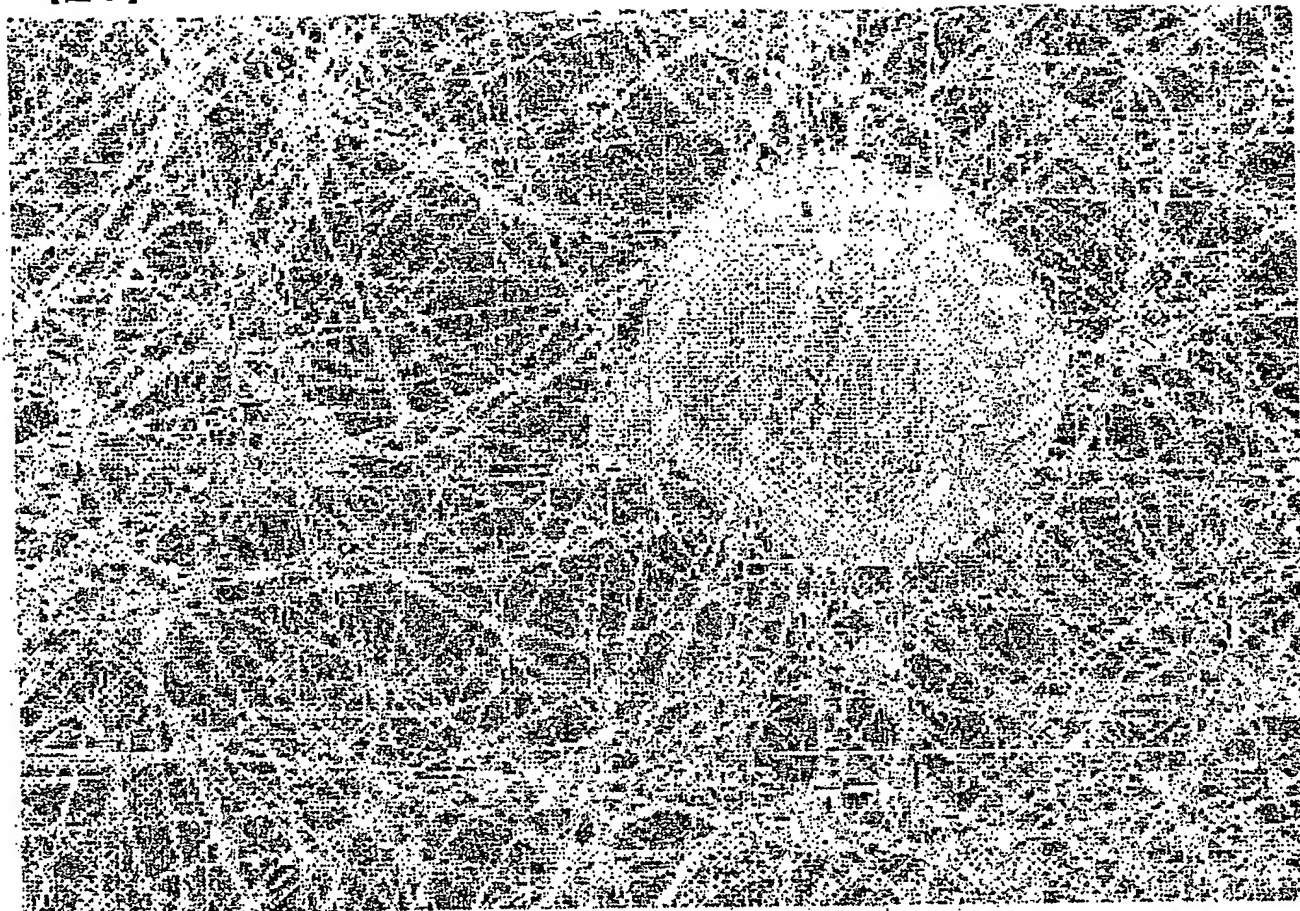
【図 3】



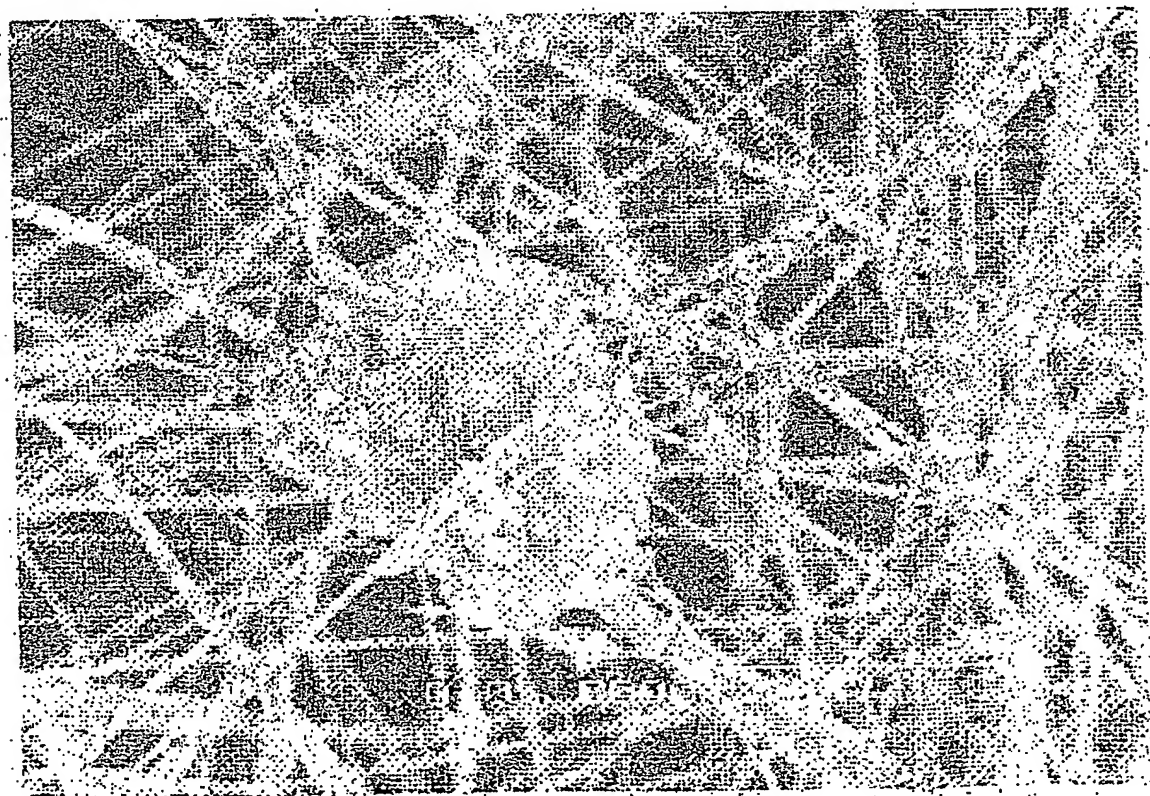
【図 4】



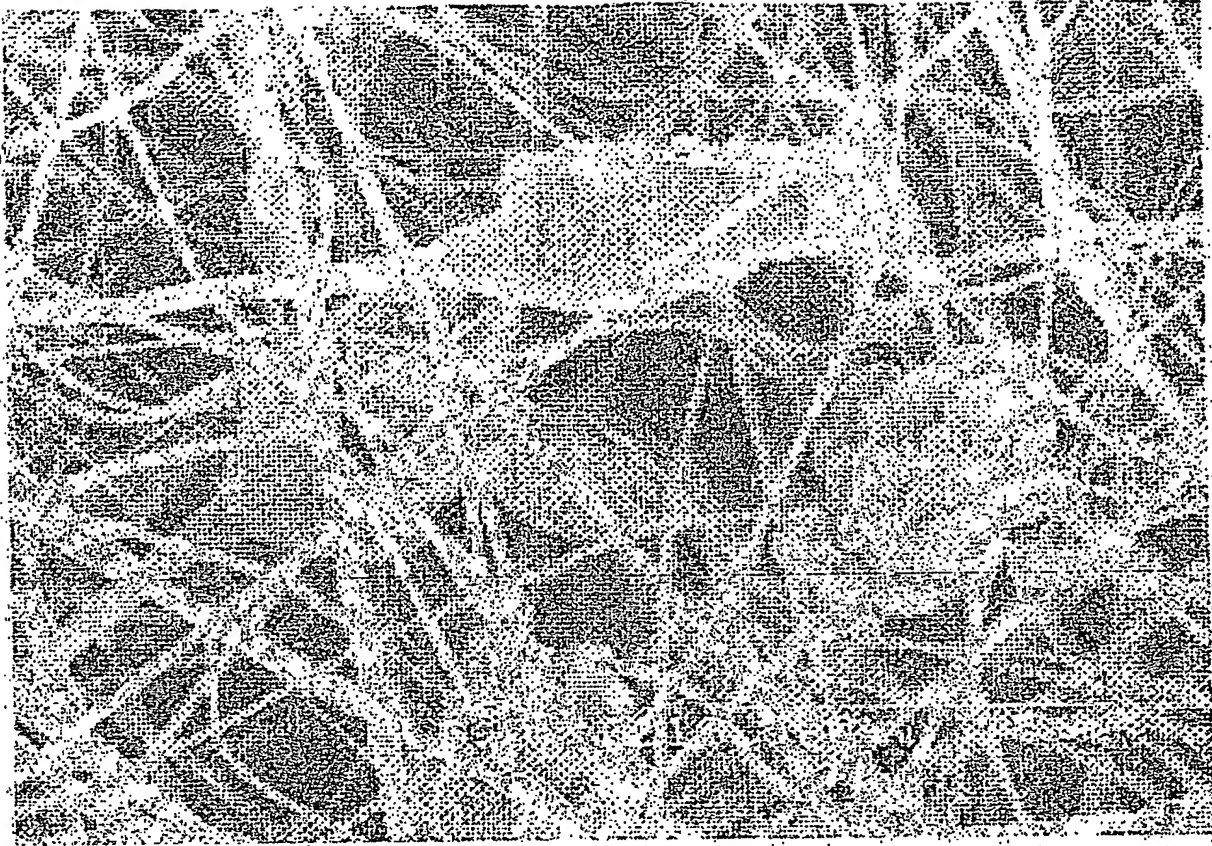
【図 5】



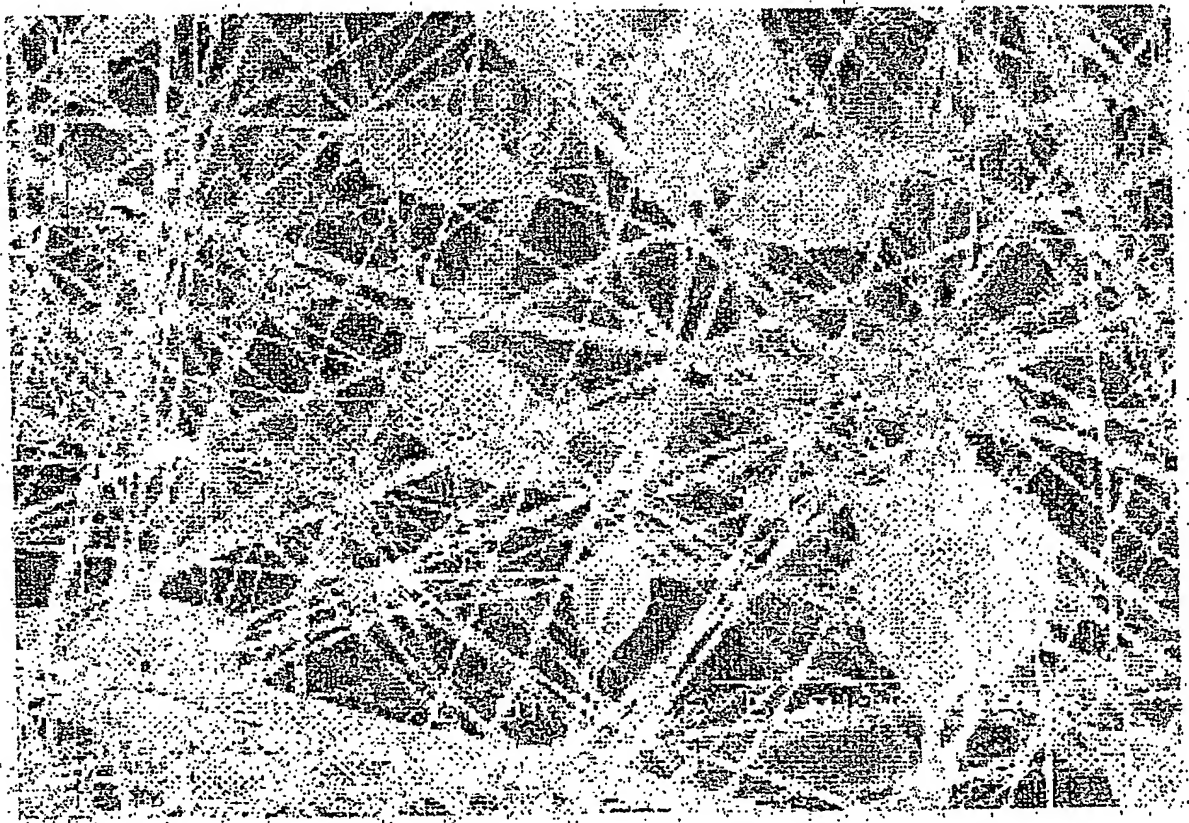
【図 6】



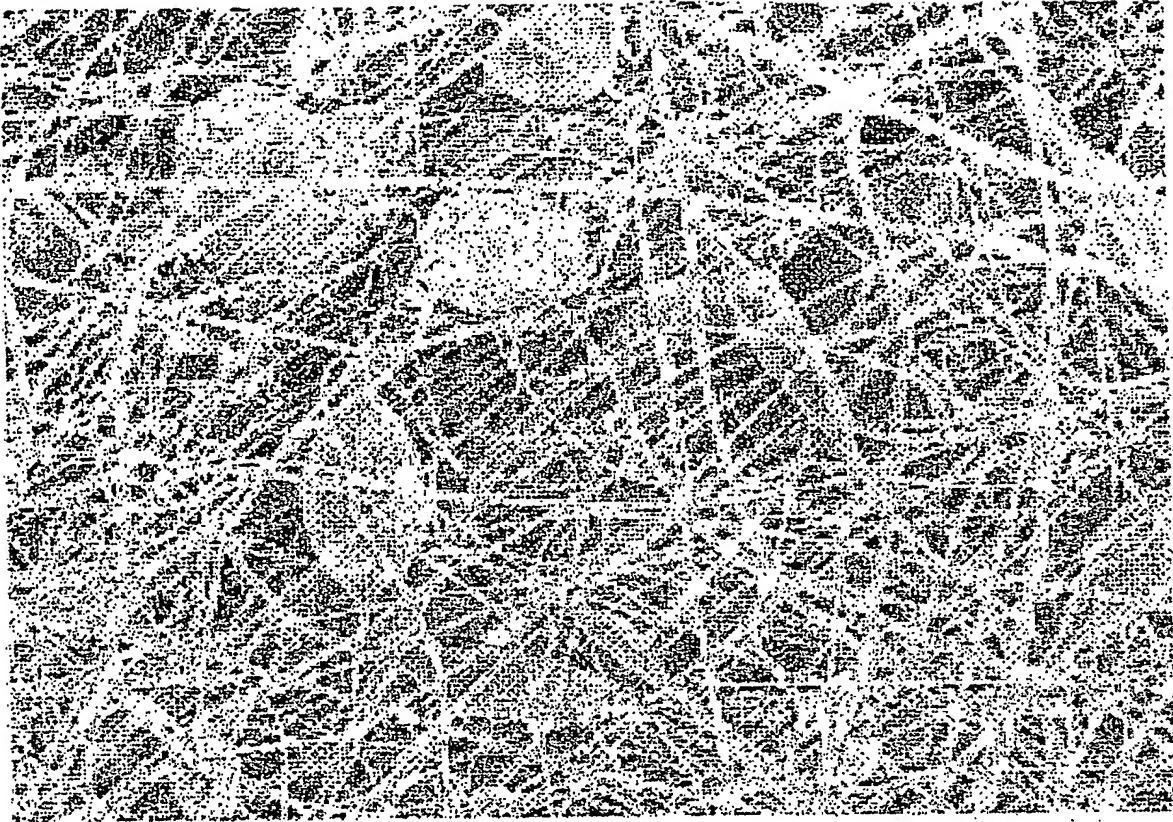
【図 7】



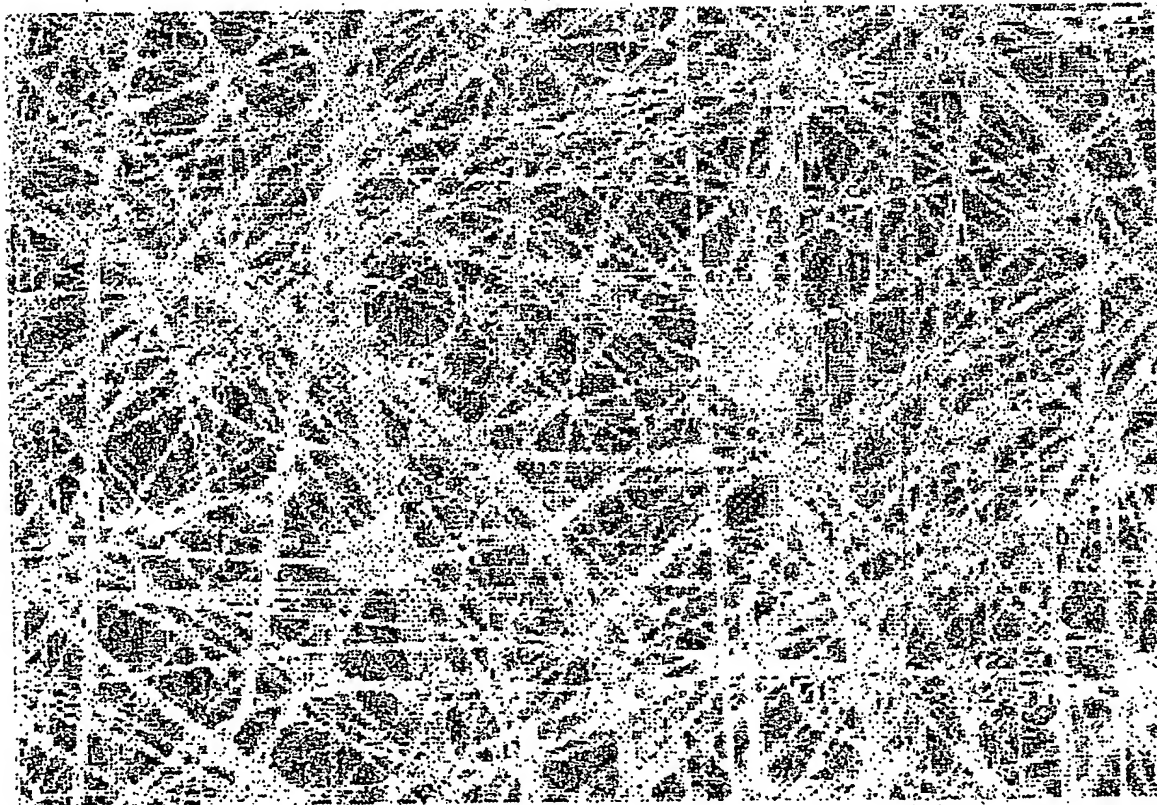
【図 8】



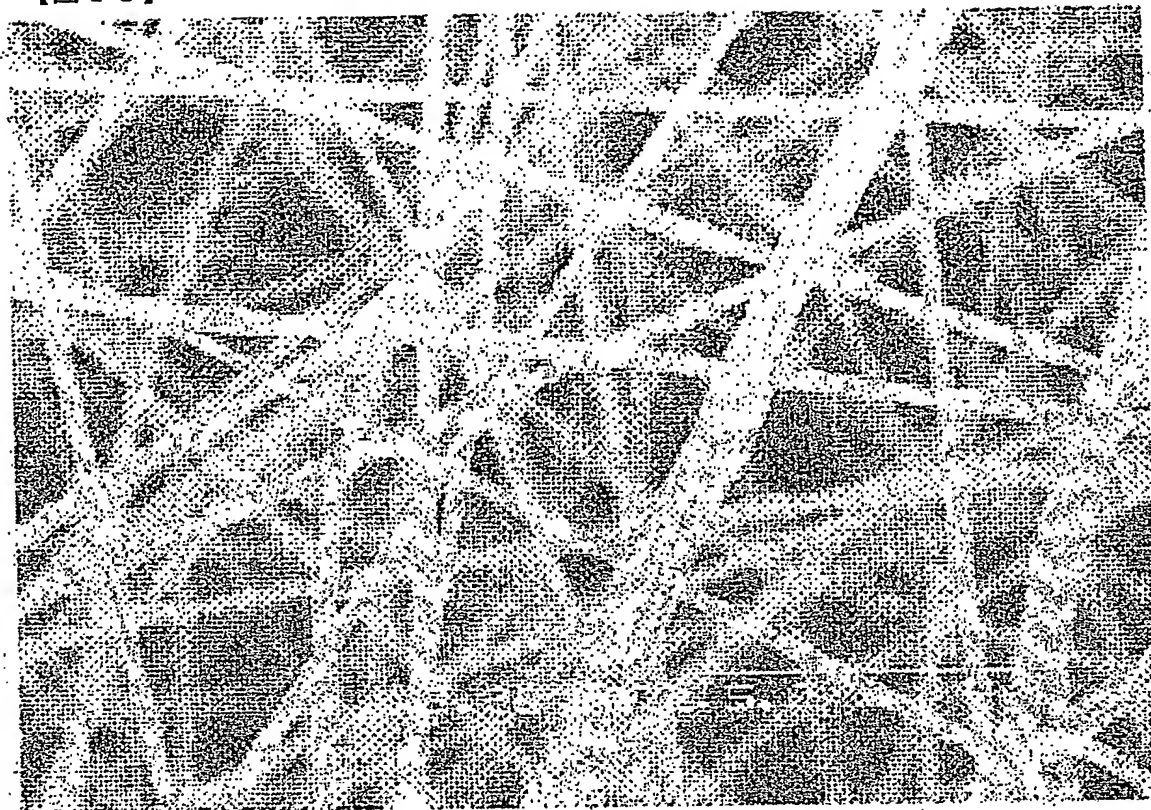
【図 9】



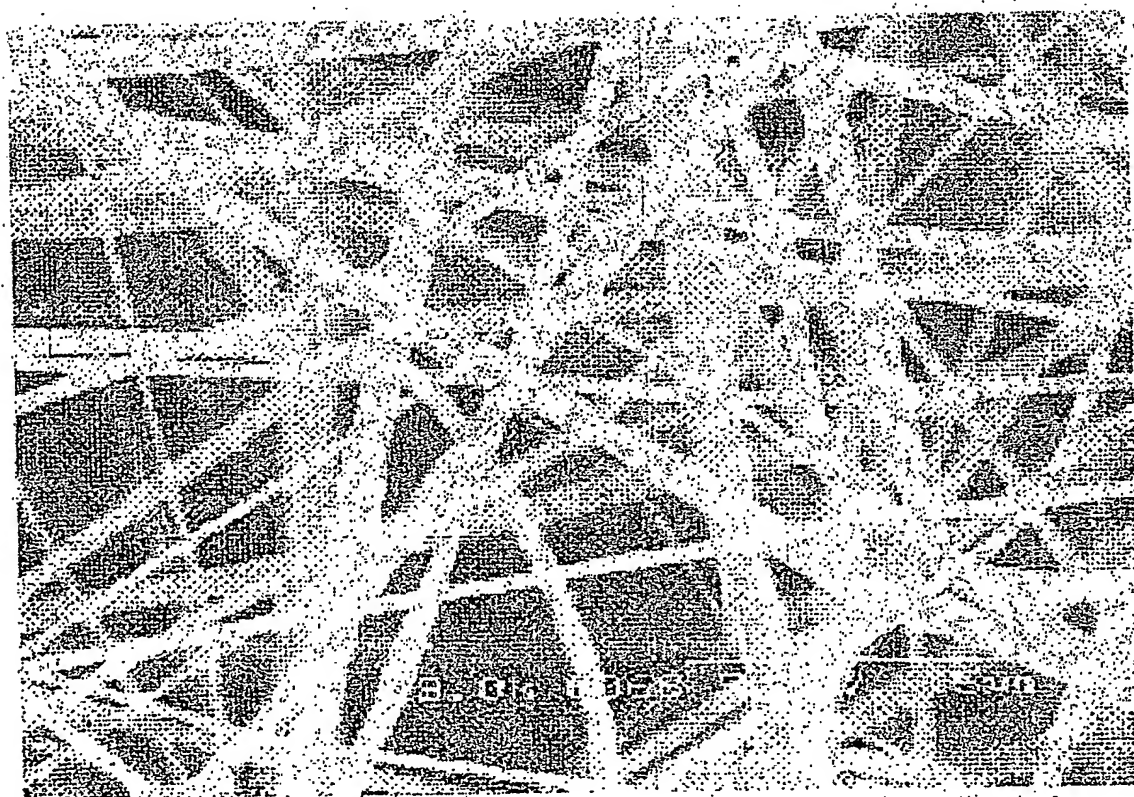
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】十分な柔軟性と触媒担持性とを兼備する繊維構造体を提供すること。

【解決手段】触媒を担持した繊維を含み、下記要件（a）～（d）を同時に満足する触媒担持繊維構造体。

要件（a）：触媒が粒子状であって、繊維構造体中に内包され、かつ内包された触媒粒子は該触媒粒子と繊維との非接触部分を含むこと。

要件（b）：繊維の平均径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であること。

要件（c）： $20\ \mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維が実質的に存在しないこと。

要件（d）：触媒の粒子径が $1\sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲にあること。

【選択図】なし

特願 2003-324286

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

氏 名

帝人株式会社